

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 900 782 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
10.03.1999 Patentblatt 1999/10

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C07C 255/23**, C07C 255/30,  
C07C 255/41, C09K 15/16

(21) Anmeldenummer: 98120701.2

(22) Anmeldetag: 03.11.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL PT**

(30) Priorität: 10.11.1994 DE 4440055  
31.05.1995 DE 19519895

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)  
nach Art. 76 EPÜ:  
95938395.1 / 0 790 980

(71) Anmelder:  
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT**  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Holderbaum, Martin, Dr.  
67065 Ludwigshafen (DE)

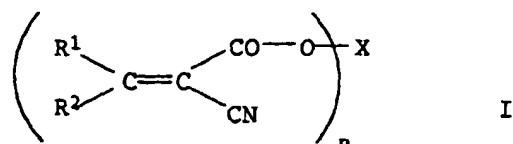
- Aumüller, Alexander, Dr.  
67435 Neustadt (DE)
- Trauth, Hubert  
67373 Dudenhofen (DE)
- Volt, Guido, Dr.  
69198 Schriesheim (DE)
- Sperling, Karin, Dr.  
67433 Neustadt (DE)
- Krause, Alfred, Dr.  
67346 Speyer (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 30 - 10 - 1998 als  
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62  
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **2-Cyanacrylsäureester**

(57) Neue 2-Cyanacrylsäureester I



wobei die Reste folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder  
ein Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen  
Kern, wobei eine der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden sein muß,

n > 2 bis 10 und

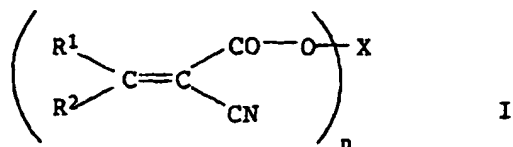
X der Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen, wobei ein cycloali-  
phatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benach-  
barte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann.

Die Verbindungen I dienen als Lichtschutzmittel.

EP 0 900 782 A1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2-Cyanacrylsäureester der Formel I,



in der die Reste  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff oder einen Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern bedeuten, wobei mindestens einer der Reste  $R^1$  oder  $R^2$  von Wasserstoff verschieden sein muß,

$n$  einen Wert von  $> 2$  bis 10 hat und

$X$  den Rest eines  $n$ -wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen bezeichnet, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann.

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I, ihre Verwendung als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren für organische Materialien, insbesondere für kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, Kunststoffe oder Lacke sowie organische Materialien, welche die Verbindungen I enthalten.

[0003] Aus der US-A 3 215 725 (1) und der DE-A 41 22 475 sind 2-Cyanacrylsäureester von einwertigen und zweiwertigen Alkoholen als Lichtschutzmittel für Kunststoffe und Lacke bekannt.

[0004] Diese Verbindungen haben jedoch den anwendungstechnischen Nachteil einer relativ hohen Flüchtigkeit. Da sie außerdem mit vielen organischen Materialien, insbesondere mit Polyolefinen nur bedingt verträglich sind, neigen sie vor allem bei Wärmelagerung zur Migration und darauf beruhenden Ausschwitzeffekten.

[0005] Es war daher Aufgabe der Erfindung, diesen Nachteilen durch neue Stabilisatoren vom Typ der 2-Cyanacrylsäureester abzuweichen.

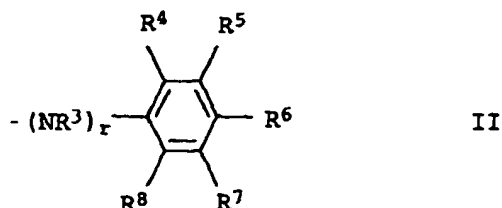
[0006] Demgemäß wurden die eingangs definierten 2-Cyanacrylsäureester der allgemeinen Formel I gefunden.

[0007] Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, ihre Verwendung als Lichtschutzfaktoren oder Stabilisatoren von organischen Materialien sowie organische Zubereitungen, die diese Verbindungen als Stabilisatoren enthalten, gefunden.

[0008] Wenn die Reste  $R^1$  und  $R^2$  ungleich sind, können die 2-Cyanacrylsäureestergruppen von I sowohl in der cis- als auch in der trans-Form vorliegen. Bei der Herstellung der Verbindungen entstehen meist Gemische dieser Isomeren. Eine Trennung dieser Isomeren ist möglich, jedoch für die meisten anwendungstechnischen Zwecke nicht erforderlich.

[0009] Als organische Reste für  $R^1$  bzw.  $R^2$  kommen allgemein Ringstrukturen in Betracht, die mindestens einen iso- oder heteroaromatischen Kern enthalten, der vorzugsweise direkt an das 3-C-Atom der Acrylsäuregruppierung gebunden ist, aber auch über aliphatische oder cycloaliphatische Gruppierungen sowie über ein Brückenglied  $-NR^3-$  mit diesem C-Atom verknüpft sein kann.

[0010] Bevorzugt steht  $R^1$  bzw.  $R^2$  für einen Rest der Formel II



worin  $R^3$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl bedeutet,  $r$  für die Zahl 0 oder 1 steht und  $R^4$  bis  $R^8$  unabhängig voneinander

Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino,

Mono(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyloxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkoxycarbonyl bezeichnen.

[0011] Als Reste R<sup>3</sup> kommen neben Wasserstoff C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylreste in Betracht wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl- sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl und iso-Decyl.

[0012] Sind eine oder mehrere der Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy-carbonyl, so können die darin enthaltenen Alkylreste beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, tert.-Pentyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl oder 2-Ethylhexyl sein.

[0013] Als längerkettige Alkylreste in C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy bzw. C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy-carbonylgruppen kommen z.B. Nonyl, 2-Methylnonyl, Isononyl, 2-Methyloctyl, Decyl, Isodecyl, 2-Methylnonyl, Undecyl, Isoundecyl, Dodecyl, Isododecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl und Octadecyl in Betracht. (Die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Carbonylverbindungen ab; vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5 th Edition, Vol. A1. Seiten 290-293, sowie Vol. A10, Seiten 284 und 285).

[0014] Als C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylreste eignen sich beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl oder Cyclohexyl. Diese Cycloalkylgruppen sind auch geeignete Reste in C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Cycloalkylcarbonylgruppen.

[0015] Bevorzugte 2-Cyanacrylsäureester I sind solche, in denen R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet.

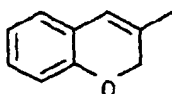
[0016] Weiterhin sind solche 2-Cyanacrylsäureester I bevorzugt, in denen bis zu drei, besonders bevorzugt einer der Reste R<sup>4</sup> bis R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Cyano, Hydroxy, Acetyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-carbonyl oder Cyclohexoxycarbonyl und die übrigen dieser Reste Wasserstoff bedeuten.

[0017] Besonders bevorzugt sind solche 2-Cyanacrylsäureester I, in denen R<sup>6</sup> eine Hydroxy-, Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy-, Isobutoxy-, sec-Butoxy- oder tert.-Butoxygruppe bedeutet, da derartige 4-substituierte Phenylgruppen zum stabilisierenden Effekt der Verbindungen beitragen. Aus dem gleichen Grund sind auch solche 2-Cyanacrylsäureester besonders bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> und/oder R<sup>7</sup> Wasserstoff, eine Methyl- oder tert.-Butylgruppe bedeuten, insbesondere, wenn R<sup>6</sup> eine Hydroxylgruppe bedeutet.

[0018] Unter den erfindungsgemäßen Verbindungen I sind diejenigen bevorzugt, in denen r = O ist.

[0019] Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Verbindungen bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeutet, diejenigen, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleiche Reste sind, sowie diejenigen, in denen einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> für Phenyl-amino, p-Tolylamino, p-Methoxy- oder p-Ethoxycarbonylphenylamino und der andere für Wasserstoff steht.

[0020] Ein weiterer bevorzugter Rest für R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> ist der Chromanrest Ib



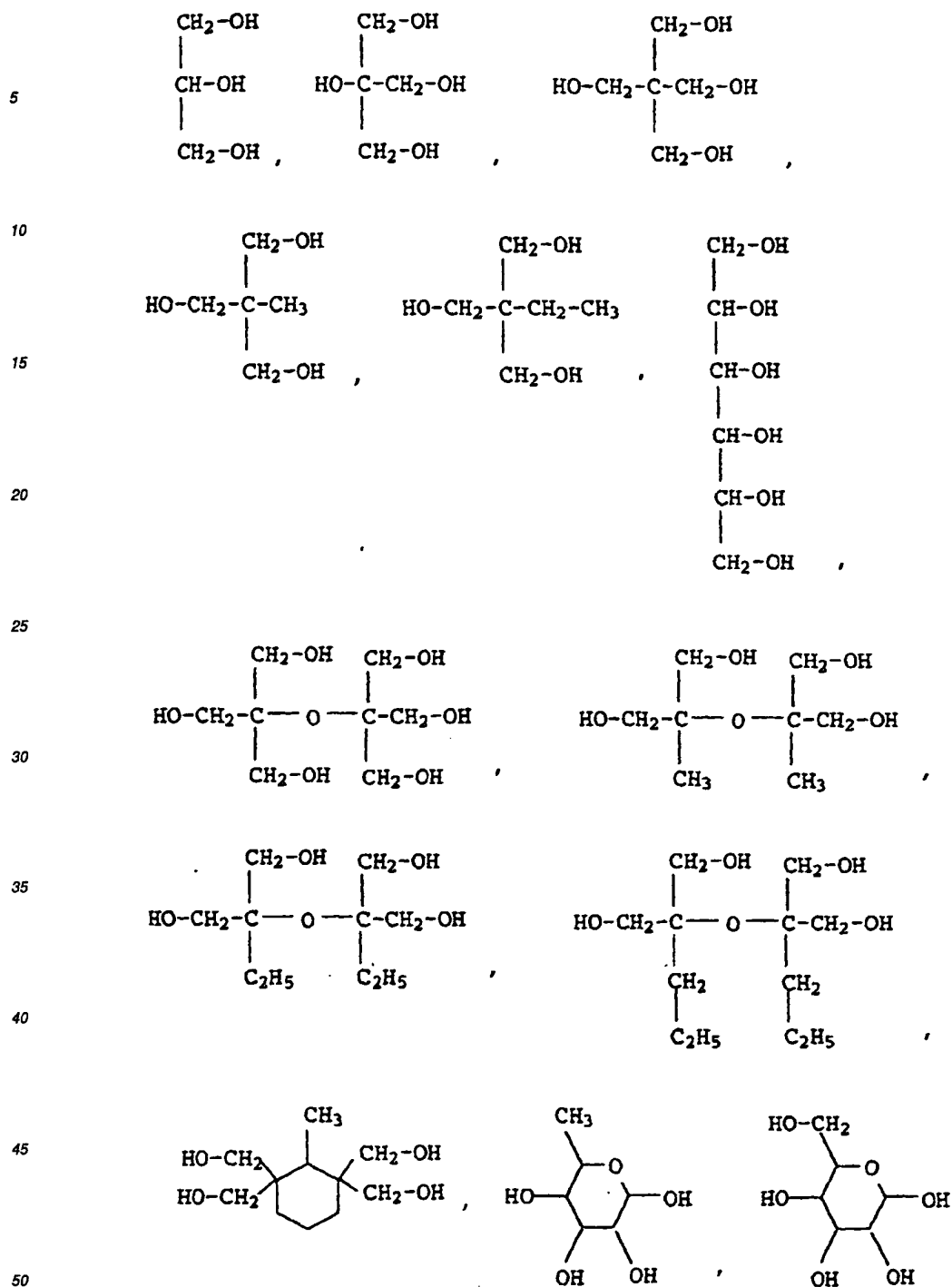
Ib

bzw. seine substituierten Derivate, da auch diese die stabilisierende Wirkung der Verbindungen I verstärken.

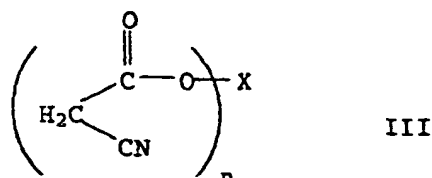
[0021] Als weitere Reste R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> kommen heterocyclische Gruppen wie substituierte oder unsubstituierte Thio-phenyl-, Furfuryl- und Pyridylreste in Betracht.

[0022] X steht für den Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkohols. Diese Alkohole können linear oder verzweigt sein, und ihre C-Ketten können durch ein oder mehrere Sauerstoff- oder Schwefelatome, durch Iminogruppen (-NH-) oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbrochen sein.

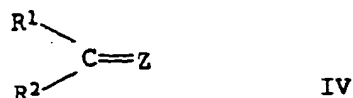
[0023] Die Gruppierung X leitet sich vorzugsweise von folgenden bekannten Polyolen ab:



[0024] Die 2-Cyanacrylsäureester der Formel I, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nicht über ein Stickstoffatom an das β-C-Atom gebunden sind, sind vorzugsweise durch Umsetzung von Cyanessigsäureestern der allgemeinen Formel III



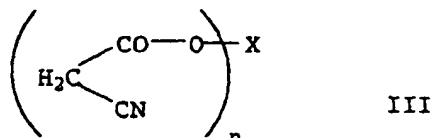
mit n mol einer Verbindung (IV)



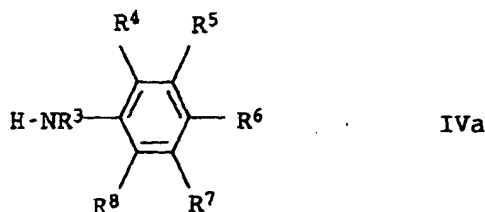
unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation erhältlich. Die Umsetzung kann z.B. in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol durchgeführt werden (s. z.B. Organikum, Ausgabe 1976, S. 572). Bevorzugt werden jedoch polare organische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Trialkylorthoformiat oder Alkohole wie n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether, Cyclohexanol oder ähnliche Verbindungen verwendet. Bilden die verwendeten Ausgangsverbindungen bereits eine flüssige Mischung, kann auf ein zusätzliches Lösungsmittel verzichtet werden. Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt zwischen 20 und 180°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 150°C. Der Druck ist bevorzugt normaler Atmosphärendruck. In Abhängigkeit von der Reaktivität der eingesetzten Verbindung IV ist die Verwendung eines Katalysators bzw. eines Katalysatorgemisches vorteilhaft. Als Katalysatoren eignen sich z.B. Ammoniumacetat, Piperidin und β-Alanin und deren Acetate.

[0025] Als Katalysatoren für die Umsetzung können bei sehr langen Reaktionszeiten zusätzlich Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  oder vor allem  $\text{ZnCl}_2$  in den hierfür üblichen Mengen verwendet werden.

[0026] Die 2-Cyanacrylsäureester der Formel I, in denen  $r = 1$  ist, d.h., in denen ein Rest  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  über ein Stickstoffatom an das β-C-Atom gebunden ist, lassen sich vorteilhaft herstellen, indem man einen Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel III



mit einem aromatischen Amin der Formel IVa



in Gegenwart von Trialkylorthoformiat umgesetzt. Als Trialkylorthoformiate haben sich z.B. Trimethylorthoformiat und Triethylorthoformiat bewährt.

[0027] Die Cyanessigester III können beispielsweise durch Umsetzung von Cyanessigsäure oder deren Estern mit

den entsprechenden Polyolen  $X(OH)_n$  in Gegenwart eines Katalysators wie Borsäure,  $Na_2CO_3$  oder  $K_2CO_3$  oder Tetra-butylorthotitanat vorzugsweise in Toluol oder Xylol hergestellt werden.

[0028] Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich in hervorragender Weise zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme.

5 [0029] Als Kunststoffe, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen I stabilisiert werden können, seien beispielsweise genannt:

[0030] Polymere von Mono- und Diolefinen, wie z.B. Polyethylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, lineares Polybuten-1, Polyisopren, Polybutadien sowie Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen oder Mischungen der genannten Polymeren;

10 [0031] Copolymerisate von Mono- oder Diolefinen mit anderen Vinylmonomeren, wie z.B. Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere;

[0032] Polystyrol sowie Copolymere von Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit Dienen und/oder Acrylderivaten, wie z.B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Ethylmethacrylat, Styrol-Butadien-Ethylacrylat, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) oder Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS);

15 [0033] Halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid sowie deren Copolymere; Polymere, die sich von  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile;

20 [0034] Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. von deren Acrylderivaten oder Acetalen ableiten, z.B. Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat;

[0035] Polyurethane, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyphenylenether, Polyester, Polycarbonate, Polyoxymethylene, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

25 [0036] Weiterhin können mit den erfindungsgemäßen Verbindungen I Lacküberzüge stabilisiert werden, z.B. Industrielackierungen. Unter diesen sind Einbrennlackierungen, unter diesen wiederum Fahrzeuglackierungen, vorzugsweise Zweischichtlackierungen, besonders hervorzuheben.

[0037] Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können in fester oder gelöster Form dem Lack zugesetzt werden. Ihre gute Löslichkeit in Lacksystemen ist dabei von besonderem Vorteil.

30 [0038] Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen I zum Stabilisieren von Polyolefinen, insbesondere von Polyethylen, von Polycarbonaten, von Polyamiden, von Polyestern, von Polystyrol, von ABS und von Polyurethanen verwendet. Insbesondere können auch Folien aus den genannten Kunststoffen stabilisiert werden.

35 [0039] Für diese Anwendungsbereiche werden die Verbindungen in Konzentrationen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Kunststoffs, eingesetzt, bevorzugt in einer Konzentration von 0,02 bis 2 Gew.-%. Die Kombination mit anderen Stabilisatoren, beispielsweise Antioxidantien, Metalldeaktivatoren oder anderen Lichtschutzmitteln sowie mit antistatischen oder flammhemmenden Mitteln, ist oft vorteilhaft. Besonders wichtige Costabilisatoren sind beispielsweise sterisch gehinderte Phenole sowie Phosphite, Phosphonite, Amine und Schwefelverbindungen.

[0040] Als geeignete Costabilisatoren kommen z.B. in Betracht:

Phenolische Antioxidationsmittel wie

40 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol,  
n-Octadecyl- $\beta$ -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenol)-propionat,  
1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan,  
1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol,  
1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat,  
45 1,3,5-Tris-[ $\beta$ -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylethyl]-isocyanurat,  
1,3,5-Tris-(2,6-di-methyl-3-hydroxy-4-tert.-butylbenzyl)-isocyanurat und  
Pentaerythrit-tetrakis-[ $\beta$ -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy)-propionat],

phosphorhaltige Antioxidantien wie

50 Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Distearylpentaerythritphosphit,  
Tris-(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)-phosphit,  
Tris-(2-tert.-butyl-4-methylphenyl)-phosphit,  
Bis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit und  
55 Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphit,

schwefelhaltige Antioxidantien wie

Dilaurylthiodipropionat,  
 Dimyristylthiodipropionat,  
 Distearylthiodipropionat,  
 Pentaerythritetrakis-( $\beta$ -laurylthiopropionat) und  
 Pentaerythritetrakis-( $\beta$ -hexylthiopropionat),

sterisch gehinderte Amine wie

Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat,  
 Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat,  
 Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester,  
 N,N'-Bis(formyl)-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,6-hexandiamin,  
 das Kondensationsprodukt von  
 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure,  
 das Kondensationsprodukt von  
 N,N'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-hexamethylendiamin und  
 4-tert.-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin,  
 Poly-[3-(Eicosyl/Tetracosyl)-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-pyrrolidin-2,5-dion],  
 Tris-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl)-nitilotriacetat,  
 Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracarbonsäure,  
 1,1'-(1,2-Ethandiy)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon),  
 die Kondensationsprodukte von  
 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinen und Tetramethylolacetylendiharnstoffen sowie  
 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole,  
 2-Hydroxybenzophenone,  
 Arylester von Hydroxybenzoesäuren,  
 $\alpha$ -Cyanozimtsäurederivate,  
 Nickelverbindungen oder  
 Oxalsäuredianilide.

[0041] Zur Vermischung der erfindungsgemäßen Verbindungen I, vor allem mit Kunststoffen, können alle bekannten Vorrichtungen und Methoden zum Einmischen von Stabilisierungsmitteln oder anderen Zusätzen in Polymere angewandt werden.

[0042] Die erfindungsgemäßen 2-Cyanacrylsäureester I zeichnen sich durch eine gute Verträglichkeit mit den üblichen Kunststoffarten und durch eine gute Löslichkeit und eine ausgezeichnete Verträglichkeit in den üblichen Lacksystemen aus. Sie haben in der Regel keine oder nur eine sehr geringe Eigenfarbe, sind bei den üblichen Kunststoff- und Lack-Verarbeitungstemperaturen stabil und nicht flüchtig und bewirken eine lange Schutzdauer der mit ihnen behandelten Materialien. Vor allem jedoch zeigen sie praktisch keine Migrationsneigung in Kunststoffen.

[0043] Die UV-Strahlung wird in drei Bereiche eingeteilt: den UV-A-Bereich (320-400 nm), den UV-B-Bereich (290-320 nm) und den UV-C-Bereich (200-290 nm). Der hochenergetische UV-C-Bereich wird überwiegend von der Ozonschicht absorbiert. Strahlung im UV-B-Bereich ist vor allem für die Entstehung von Sonnenbrand und Hautkrebs verantwortlich. Die UV-A-Strahlung bewirkt bei längerer Einwirkung sowohl die Hautbräunung, ist aber auch für die Alterung der Haut mitverantwortlich.

[0044] Wegen der günstigen Löslichkeitseigenschaften sowie der guten Absorptionseigenschaften, besonders im UV-A-Bereich, eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders für Anwendungen im kosmetischen und dermatologischen Bereich. Auch zum Schutz kosmetischer Präparate wie Parfums, Cremes und Lotionen können die Verbindungen vorteilhaft eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Kombinationen mit Lichtschutzmitteln, die im UV-B-Bereich absorbieren. Für kosmetische Formulierungen werden die 2-Cyanacrylsäureester I in Konzentrationen von 0,05 bis 15-Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der kosmetischen Formulierung, eingesetzt.

[0045] Weitere organische Materialien, denen die erfindungsgemäßen Verbindungen vorteilhaft zugemischt werden, sind Arzneimittelformulierungen wie Pillen und Zäpfchen, photographische Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere photographische Emulsionen, sowie Vorprodukte für Kunststoffe und Lacke.

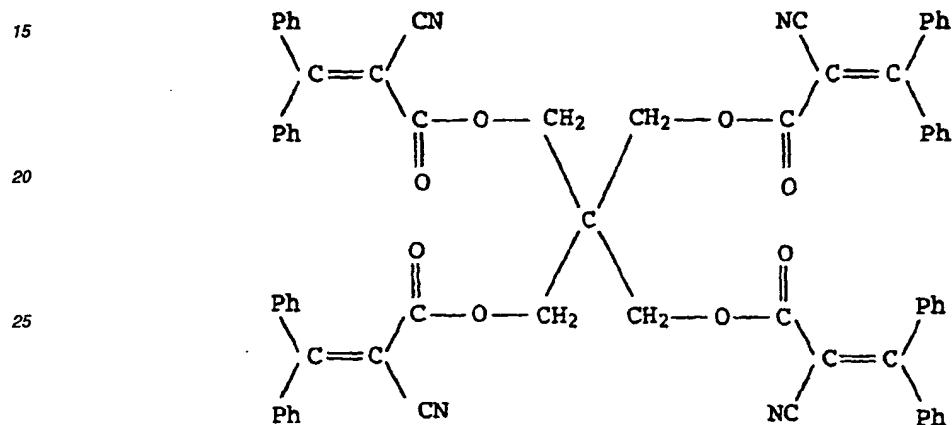
## Beispiele

## Herstellungsbeispiele

## 5 Beispiel 1

[0046] 16,2 g (0,04 mol) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandioltracyanoacetat wurden in 100 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst und auf 80°C erhitzt. Dazu tropfte man unter leichtem Stickstoffstrom 29,6 g (0,16 mol) Benzophenonimin (97 gew.-%ig), gelöst in 25 ml DMF, über 2 h zu. Bis zum Ende der Ammoniakentwicklung erwärmte man auf ca. 110°C. Danach kühlte man ab und setzte 300 ml Ethanol zu. Das Produkt wurde zunächst ölig und unter längerem Rühren fest. Man saugte ab und wusch mit Ethanol.

[0047] Man erhielt 37,5 g (88,4 %) der Theorie der Verbindung der Formel

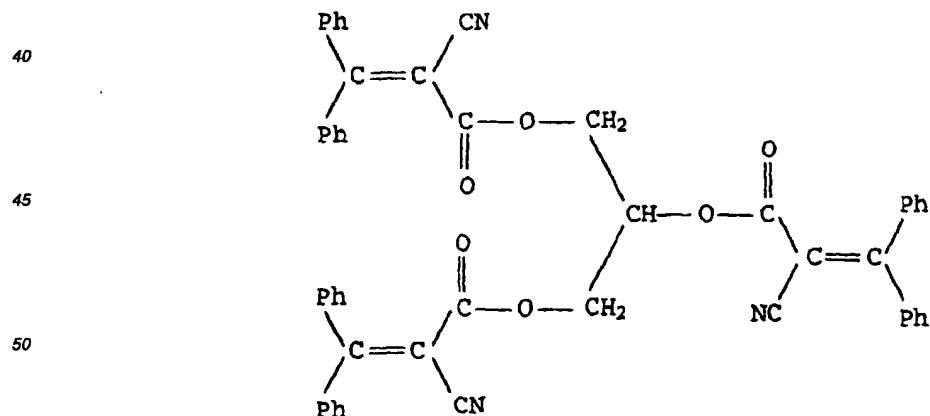


vom Schmelzpunkt 123 bis 126°C (glasartig); UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 50000$ .

## Beispiel 2

35

[0048] Die Verbindung der Formel

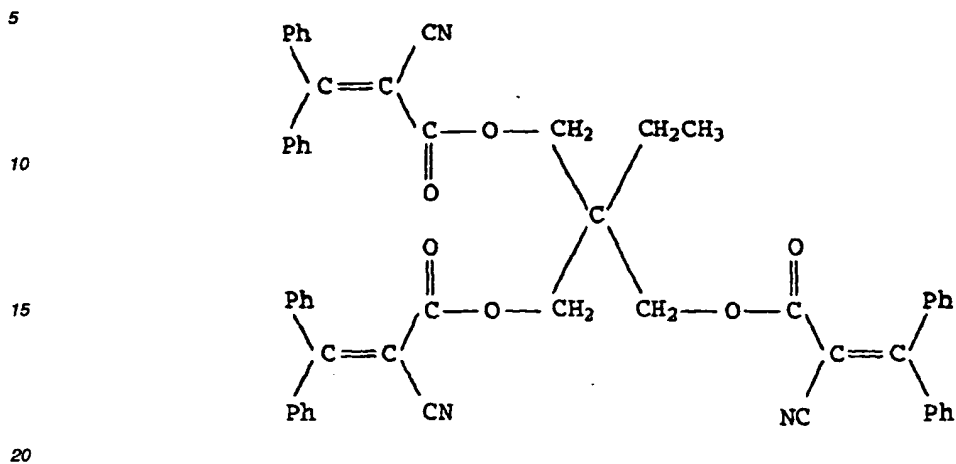


55 wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 100 bis 104°C; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 36400$ .



### Beispiel 3

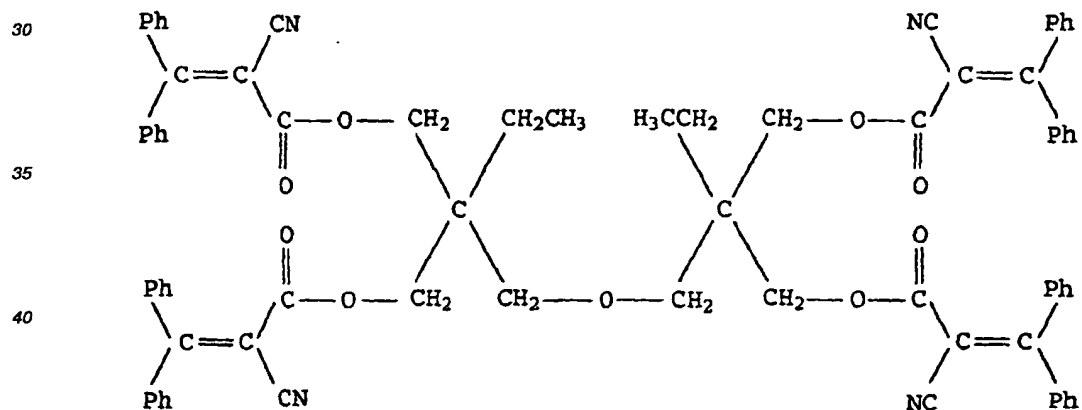
**[0049]** Die Verbindung der Formel



wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyansäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 92°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$  = 308 nm,  $\epsilon$  = 36700.

## 25 Beispiel 4

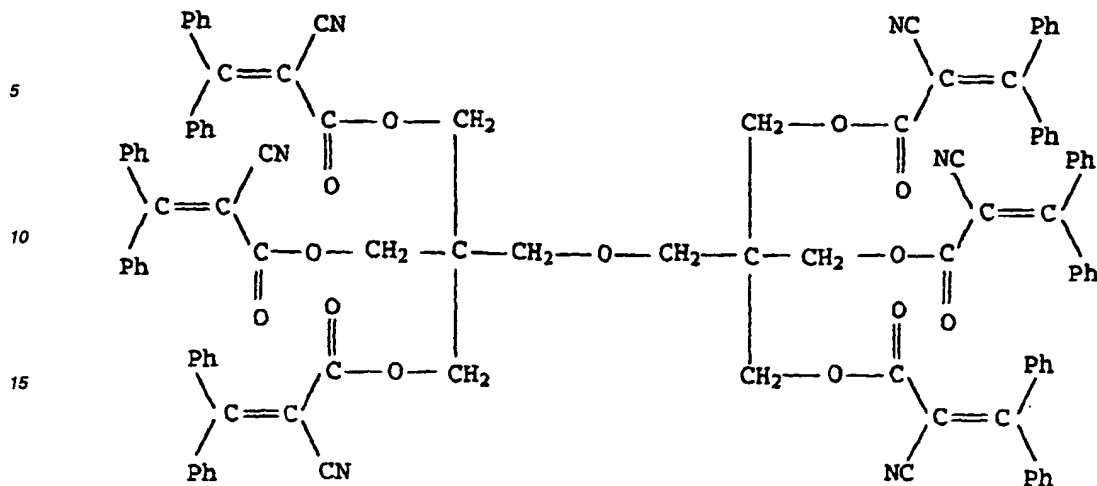
**[0050]** Die Verbindung der Formel



wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 83 bis 95°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 308 nm, ε = 51700.

### Beispiel 5

**[0051]** Die Verbindung der Formel

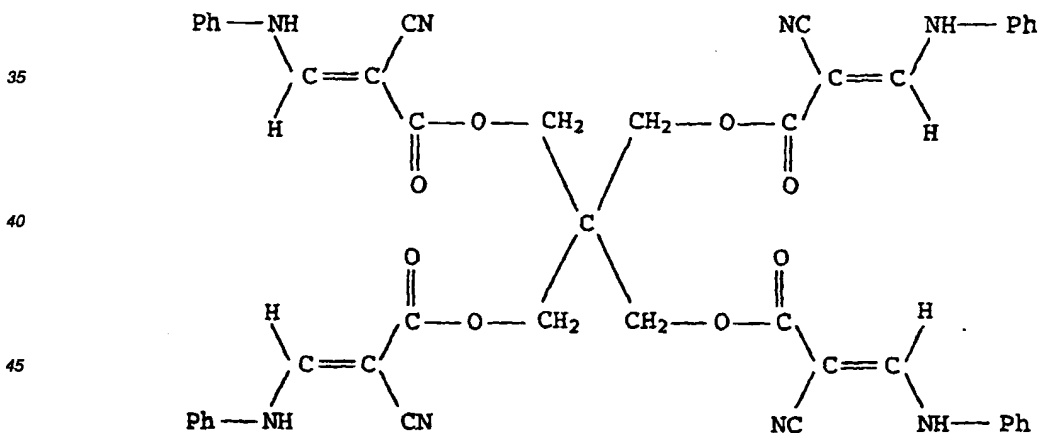


wurde in Analogie zu Beispiel 1 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester und Benzophenonimin hergestellt; Schmelzpunkt: 124 bis 128°C; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 308 nm, ε = 76000.

#### 25 Beispiel 6

[0052] 30,3 g (0,075 mol) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandioltricyanoacetat wurden mit 29,8 g (0,32 mol) Anilin und 52 g (0,35 mol) Trimethylorthoformiat 6 h unter Rückfluß erhitzt. Danach gab man 80 ml Ethanol zu und kochte die Suspension noch 1 h unter Rückfluß. Danach saugte man heiß ab und wusch den Rückstand gut mit Ethanol.

30 [0053] Man erhielt 55 g (90 % der Theorie) einer gelblichen Verbindung der Formel

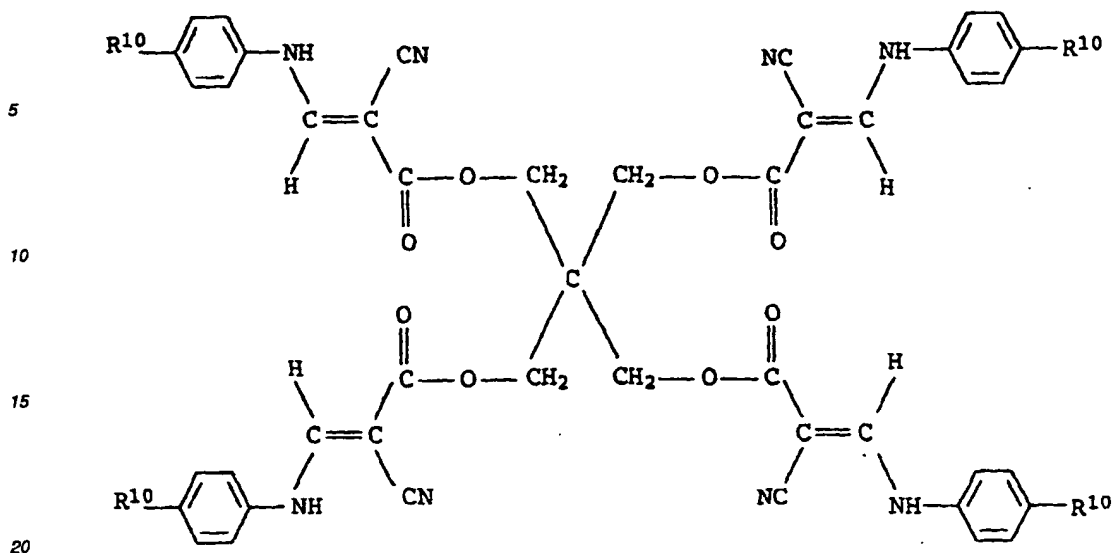


50 vom Schmelzpunkt 298 bis 300°C; UV (DMSO): λ<sub>max</sub> = 322 nm, ε = 98000 (DMSO = Dimethylsulfoxid).

#### Beispiele 7 und 8

[0054] Die Verbindung der Formel

55

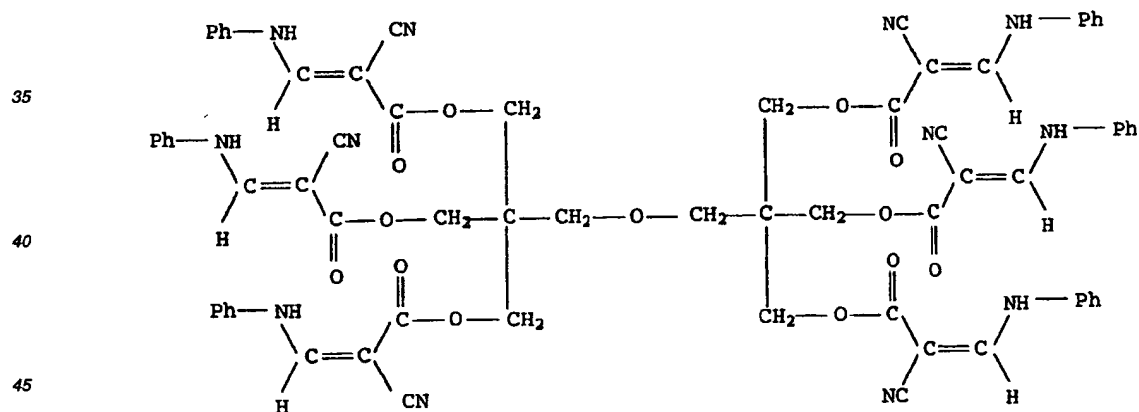


$R^{10} = \text{CH}_3$  (Beispiel 7) oder  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  (Beispiel 8)

wurden in Analogie zu Beispiel 6 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester, dem entsprechenden aromatischen Amin und Trimethylorthoformiat hergestellt; Schmelzpunkte: 321 bis 323°C (Beispiel 7) und 269 bis 273°C (Beispiel 8); UV (DMSO):  $\lambda_{\text{max}} = 326 \text{ nm}$  (Beispiel 7) und  $334 \text{ nm}$  (Beispiel 8),  $\epsilon = 99000$  (Beispiel 7) und  $150000$  (Beispiel 8).

#### Beispiel 9

[0055] Die Verbindung der Formel

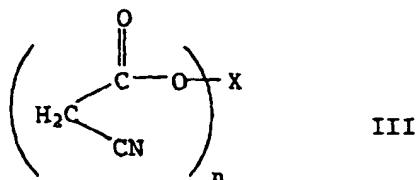


wurde in Analogie zu Beispiel 6 aus dem entsprechenden Cyanessigsäureester, Anilin und Trimethylorthoformiat hergestellt; Schmelzpunkt: 240 bis 248°C; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 145000$ .

#### Beispiele 10-33

Allgemeine Herstellvorschrift für die Umsetzung von Cyanessigsäureestern III mit Aldehyden ( $R^1$  oder  $R^2 = \text{Wasserstoff}$ )

[0056] 0,1 mol eines n-wertigen Cyanessigsäureesters III,


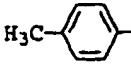


welcher durch Umsetzung von Cyanessigsäure mit dem entsprechenden n-wertigen Alkohol in bekannter Weise erhalten wurde,  
wurden mit 0,12 n mol eines Aldehyds IVb





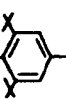
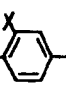


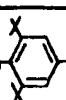



in 100 ml N,N-Dimethylacetamid in Gegenwart von 0,5 ml Piperidin und 0,3 ml Eisessig umgesetzt. Nach 3 Stunden bei 70°C wurde der Niederschlag abgetrennt, mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet.

[0057] Die Einzelheiten dieser Versuche sowie die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen I sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

| Nr. | X  | R <sup>1</sup> bzw.<br>R <sup>2</sup>   | *<br>λ <sub>max</sub><br>[nm] | molarer<br>Extinktions-<br>koeffizient<br>ε<br>[l·cm <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ] | Schmelz-<br>punkt<br>[°C] | Aus-<br>beute<br>[%] |
|-----|--|---|-------------------------------|---|---------------------------|----------------------|
| 10. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$ |  | 306                           | 59 188  | 110-112                   | 70                   |
| 11. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$ |  | 322                           | 66 678  | 115-120                   | 77                   |

| Nr. | X  | R <sup>1</sup> bzw.<br>R <sup>2</sup>                   | *<br>$\lambda_{\max}$<br>[nm] | molarer<br>Extinktions-<br>koeffizient<br>$\epsilon$<br>[l·cm <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ] | Schmelz-<br>punkt<br>[°C] | Aus-<br>beute<br>[%] |
|-----|--|---|-------------------------------|--|---------------------------|----------------------|
| 12. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$             | $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$             | 346                           | 76 912   | 75-80                     | 90                   |
| 13. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$             | $+\text{C}_6\text{H}_4-$                                | 324                           | 73 332   | 90-95                     | 84                   |
| 14. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$             | $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2-$ | 340                           | 72 000   | 179-181                   | 70                   |
| 15. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$             | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2-$           | 353                           | 72 000   | 170-174                   | 77                   |
| 16. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$             | $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2-$ | 354                           | 72 100   | 95-100                    | 88                   |
| 17. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$ | $\text{C}_6\text{H}_5-$                                 | 306                           | 58 256   | 114-116                   | 63                   |
| 18. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$ | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$              | 322                           | 67 090   | 95-102                    | 74                   |
| 19. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$ | $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$             | 346                           | 75 519   | 30-35                     | 73                   |
| 20. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$ | $+\text{C}_6\text{H}_4-$                                | 322                           | 57 601   | 168-170                   | 67                   |
| 21. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$ | $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2-$ | 338                           | 68 000   | 103-105                   | 74                   |
| 22. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$ | $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2-$ | 354                           | 72 000   | 85-87                     | 74                   |
| 23. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$            | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2-$           | 358                           | 106 480  | 275-276                   | 66                   |

| Nr. | X   | R <sup>1</sup> bzw.<br>R <sup>2</sup>  | *<br>$\lambda_{\max}$<br>[nm] | molarer<br>Extinktions-<br>koeffizient<br>$\epsilon$<br>[l·cm <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> ] | Schmelz-<br>punkt<br>[°C] | Aus-<br>beute<br>[%] |
|-----|---|--|-------------------------------|--|---------------------------|----------------------|
| 24. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2^- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2^- \end{array}$   | H <sub>3</sub> CO-    | 346                           | 102 298  | 215-216                   | 90                   |
| 25. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2^- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2^- \end{array}$   |                       | 308                           | 63 909   | 148-155                   | 79                   |
| 26. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2^- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2^- \end{array}$   | H <sub>3</sub> C-     | 324                           | 102 273  | 250                       | 79                   |
| 27. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2^- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2^- \end{array}$   | +                     | 324                           | 101 131  | 130-131                   | 67                   |
| 28. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2^- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2^- \end{array}$   | H <sub>3</sub> CO-    | 342                           | 51 000   | 98-100                    | 60                   |
| 29. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2^- \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2^- \end{array}$   | H <sub>3</sub> CO-   | 356                           | 110 500  | 115-118                   | 87                   |
| 30. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2^- \quad \text{CH}_2^- \\   \quad \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2^- \quad \text{CH}_2^- \end{array}$ | H <sub>3</sub> C-   | 320                           | 120 582  | 128-132                   | 65                   |
| 31. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2^- \quad \text{CH}_2^- \\   \quad \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2^- \quad \text{CH}_2^- \end{array}$ | H <sub>3</sub> CO-  | 342                           | 145 000  | 105-108                   | 88                   |
| 32. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2^- \quad \text{CH}_2^- \\   \quad \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2^- \quad \text{CH}_2^- \end{array}$ | H <sub>3</sub> CO-  | 338                           | 149 300  | 150-151                   | 58                   |
| 33. | $\begin{array}{c} \text{CH}_2^- \quad \text{CH}_2^- \\   \quad \quad   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_2^- \quad \text{CH}_2^- \end{array}$ | H <sub>3</sub> CO-  | 352                           | 145 000  | 135-140                   | 51                   |

\* UV-Messungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

## Beispiel 34

## Anwendungsbeispiel: Migrationstest in Polyethylen

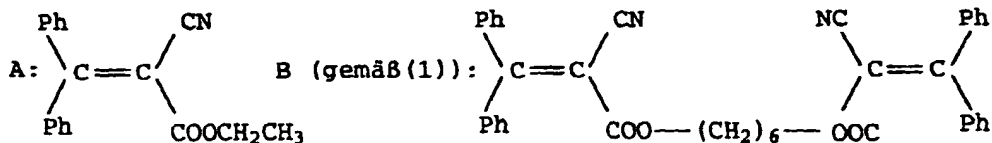
5 [0058] 0,3 Gew.-% des nachfolgend angegebenen UV-Stabilisators wurden in Polyethylen durch zweimaliges Extrudieren bei 180°C Masstemperatur im Polymeren gelöst, danach wurde das Polymere granuliert und zu 100 µm dicken Folien geblasen.

[0059] Nach zehntägiger Lagerung bei Raumtemperatur (20°C) oder im Ofen (50°C) wurde die Oberfläche der Folie visuell nach folgenden Kriterien beurteilt:

- 10 + kein Belag  
o geringer Belag  
- starker Belag

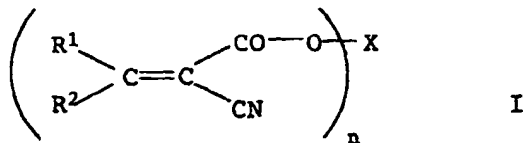
15 [0060] Die nachfolgende Tabelle zeigt die verwendeten UV-Stabilisatoren und die Ergebnisse der Prüfungen:

| UV-Stabilisator               | Lagerung bei 20°C | Lagerung bei 50°C |
|-------------------------------|-------------------|-------------------|
| Verbindung aus Beispiel Nr. 1 | +                 | +                 |
| Verbindung A (zum Vergleich)  | o                 | -                 |
| Verbindung B (zum Vergleich)  | -                 | -                 |



## Patentansprüche

40 1. 2-Cyanacrylsäureester der Formel I



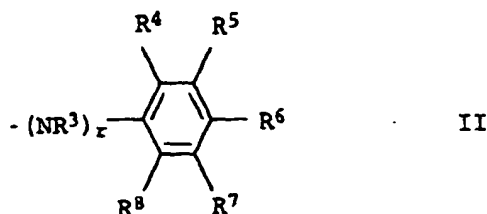
50 in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder einen Rest mit einem iso- oder heterocyclischen Ringsystem mit mindestens einem iso- oder heteroaromatischen Kern bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> von Wasserstoff verschieden sein muß,

n einen Wert von > 2 bis 10 hat und

55 X den Rest eines n-wertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyols mit 3 - 20 C-Atomen bezeichnet, wobei ein cycloaliphatischer Rest auch 1 bis 2 Heteroatome enthalten kann und ein aliphatischer Rest durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome, Schwefelatome, Imino- oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliminogruppen unterbro-

chen sein kann.

2. 2-Cyanacrylsäureester nach Anspruch 1, in denen einer der Reste  $R^1$  und  $R^2$  einen Rest der Formel II



bedeutet, worin  $R^3$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl bedeutet,  $r$  für die Zahl 0 oder 1 steht und  $R^4$  bis  $R^8$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Mono( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)amino, Di( $C_1$ - $C_4$ -alkyl)amino, Hydroxy,  $C_1$ - $C_8$ -Acyl,  $C_1$ - $C_8$ -Acyloxy,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy-carbonyl,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl oder  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkoxy-carbonyl bezeichnen.

3. 2-Cyanacrylsäureester nach Anspruch 2, in denen  $R^3$  Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet.

4. 2-Cyanacrylsäureester nach Anspruch 2, in denen bis zu drei der Reste  $R^4$  bis  $R^8$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Chlor, Cyano, Hydroxy, Acetyl,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_8$ -Alkoxy-carbonyl oder Cyclohexoxy-carbonyl und die übrigen dieser Reste Wasserstoff bedeuten.

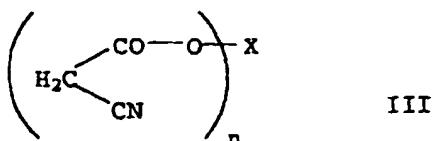
5. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 2 bis 4, in denen  $R^6$  eine Hydroxygruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe bedeutet.

6. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 2 bis 5, in denen  $R^5$  und/oder  $R^7$  Wasserstoff, Methyl oder tert.-Butyl bedeuten.

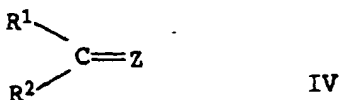
7. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 2 bis 6, in denen  $r=0$  ist.

8. 2-Cyanacrylsäureester nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen  $X$  den Rest eines  $n$ -wertigen Polyols mit 3 bis 12 C-Atomen bedeutet, welcher in seinem linearen oder verzweigten Kohlenstoffgerüst durch bis zu 3 nichtbenachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann und  $n$  für eine Zahl von 3 bis 6 steht.

9. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyanacrylsäureestern gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, in denen  $r=0$  ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel III



mit  $n$  mol einer Verbindung der allgemeinen Formel IV

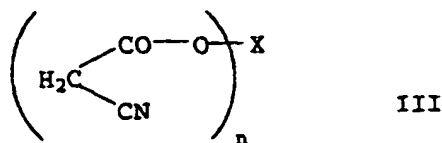


in der  $Z$  Sauerstoff oder NH bedeutet, unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation in einem polaren

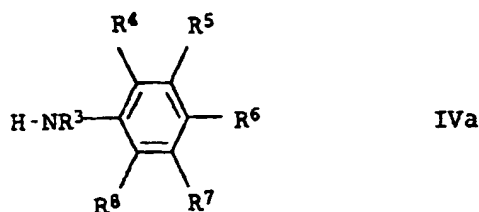


Lösungsmittel und in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

10. Verfahren zur Herstellung von 2-Cyanacrylsäureestern gemäß den Ansprüchen 2 bis 6 und 8, in denen  $r = 1$  ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Cyanessigsäureester der allgemeinen Formel III



mit einem aromatischen Amin der Formel IVa



in Gegenwart von Trialkylorthoformiat umgesetzt.

11. Verwendung der 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren für organische Materialien.
12. Verwendung der 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen.
13. Verwendung der 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Lichtschutzmittel oder Stabilisatoren in Kunststoffen oder Lacken.
14. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte organische Materialien, welche 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des organischen Materials, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 enthalten.
15. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, welche 0,01 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieser Zubereitungen, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 enthalten.
16. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisierte Kunststoffe und Lacke, welche 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Kunststoffs oder Lacks, eines oder mehrerer 2-Cyanacrylsäureester gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 enthalten.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 12 0701

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |  |  |   |
|---|--|--|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrifft Anspruch  | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)             |
| A   | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 13, no. 494 (C-651), 8. November 1989<br>& JP 01 197464 A (MATSUMOTO SEIYAKU KOGYO KK), 9. August 1989<br>* Zusammenfassung *      | 1-16   | C07C255/23<br>C07C255/30<br>C07C255/41<br>C09K15/16 |
| A   | ---<br>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 9, no. 287 (C-314), 14. November 1985<br>& JP 60 133082 A (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 16. Juli 1985<br>* Zusammenfassung * | 1-16   |   |
| A   | ---<br>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 9, no. 267 (C-310), 24. Oktober 1985<br>& JP 60 115676 A (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 22. Juni 1985<br>* Zusammenfassung *  | 1-16   |   |
| A   | ---<br>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 8, no. 122 (C-227), 8. Juni 1984<br>& JP 59 036177 A (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 28. Februar 1984<br>* Zusammenfassung *   | 1-16   |   |
|   |  |  | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)                |
|   |  |  | C07C<br>C09K  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |  |  |   |
| Recherchenort<br><b>MÜNCHEN</b>   |  | Abschlußdatum der Recherche<br><b>7. Januar 1999</b>   | Prüfer<br><b>Janus, S</b>                           |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |  | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |   |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)